

光散乱及び反射による混合陽イオン - アルミナの研究

著者	河原田 至
号	41
学位授与番号	1571
URL	http://hdl.handle.net/10097/38505

氏名・(本籍)	かわはら だ いたる 河原田 至
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	理博第1571号
学位授与年月日	平成10年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科, 専攻	東北大学大学院理学研究科(博士課程)物理学専攻
学位論文題目	光散乱及び反射による混合陽イオン β -アルミナの研究
論文審査委員	(主査) 教授 池澤 幹彦 教授 齊官 清四郎, 助教授 小川 哲生 助教授 服部 武志

論文目次

第1章	序論
第1節	β -アルミナの研究現状
第2節	本研究の目的
第2章	試料
第3章	$\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\beta$ -アルミナにおけるQELS
第1節	QELS理論
第2節	QELS測定装置
2-1	QELS測定装置
2-2	温度の上昇と下降法
第3節	$\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\beta$ -アルミナにおける無偏光QELS
3-1	QELSスペクトルのAg濃度変化
3-2	QELS温度依存性のAg濃度変化
3-3	QELS温度依存性の解析
第4節	$\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\beta$ -アルミナにおける偏光QELS
4-1	イオンホッピングのモデル
4-2	各偏光におけるQELS
4-3	偏光測定の結果の考察
第4章	紫外域反射
第1節	紫外域反射測定装置
第2節	紫外域反射スペクトル
2-1	$M\beta$ -アルミナ ($M=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Ag}, \text{Tl}$) の反射スペクトル
2-2	$\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\beta$ -アルミナの反射スペクトル
2-3	$\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\beta$ -アルミナの反射スペクトル
2-4	$\text{Na}_{1-x}\text{Tl}_x\beta$ -アルミナの反射スペクトル
第5章	結論

論 文 内 容 要 旨

【背 景】

二次元超イオン導電体である β -アルミナはスピネルと極めて類似したスピネルブロックと伝導面が交互に重なった二層構造をしている。伝導イオンは伝導面内に分布しており伝導イオンはこの面内でのみ移動する。この物質は $(1+y)\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ の組成式を有し、通常は約30%伝導イオンが過剰に存在する。この過剰イオンはBRサイトと呼ばれるサイトのNaイオンを排除しmOサイトと呼ばれるサイトでNaイオン同士で対（ペア）を作ってホッピング運動する為、低い活性化エネルギーを有する事が明らかにされている。 β -アルミナの大きな特徴として任意の割合で伝導イオンを置換出来る事が挙げられる。NaイオンをAgイオンやTlイオンなどに置き換えた β -アルミナでは占有するサイトがNaイオンの場合と異なり、BRサイトとaBRサイトと呼ばれるサイトに入るためペア伝導では説明出来ず、イオン伝導機構については未だ十分に理解されていない。更に、伝導イオン種を2種類にした場合に、ある混合比で電気伝導度が数桁減少する現象が知られていて、これは混合陽イオン効果と呼ばれている。混合陽イオン効果については、理論的及び実験的に多くの研究がなされている。Dieterichら及びSatoらはパーコレーション理論を適用して、伝導イオン混合比が1 : 1の場合に電気伝導度が数桁落ち込む事を示した。特にSatoらは、電気伝導度最小の濃度で伝導イオンが規則的イオン配列をする事を示唆した。しかし、両理論では電気伝導度が最小となる濃度は説明出来ていない。Bruceらは電気伝導度及びサイト占有率の測定より、伝導イオンの選択置換によりペアイオンが崩壊する事が電気伝導度の減少をもたらすと結論した。しかし、Ag β -アルミナにNaを導入した場合の電気伝導度の減少については説明出来ていない。この様に、 β -アルミナにおける混合陽イオン効果についてはまだ十分に解析されているとは言えない。

【目 的】

Na/Ag β -アルミナにおける混合陽イオン効果の起源を明らかにする事を目的とした。そのためには、Ag β -アルミナの伝導機構を調べると共に、伝導イオンと骨格酸素イオンとの結合を通して伝導イオンの配列を調べる事が必要と考えられる。この様な立場から、本研究では、イオン伝導面内におけるイオンの動きについての知見が得られる準弾性光散乱（QELS）、及び紫外域反射測定を行った。

【実 験】

本研究では混合陽イオン効果を示すNa/Ag β -アルミナ（Na/Ag系）におけるQELS強度の温度依存性を、約120K～1,350Kの温度範囲で測定した。また、M β -アルミナ（M=Na, K, Rb, Ag及びTl）及びNa/Ag系及びNa/K系の紫外線反射スペクトルを室温で約4～25eVエネルギー範囲で測定した。

【結果と考察】

1. QELS

QELS強度の温度依存性から、Ag β -アルミナでは室温付近にQELS強度のピークが見られるが、Agイオン濃度の減少とともに室温付近のQELS強度が減少し、1,000K付近に新しいQELS強度のピークが現れる事が分かった。さらに、 $X \leq 0.5$ では1,000Kのピークのみになる。各ピークから求めた活性化エ

エネルギーはそれぞれ一定の値を示しており、この事はNa/Ag系においては2種類のAgイオンの運動(イオンホッピングプロセス)の存在を意味する。QELS強度の温度依存性をこの2種類のイオンホッピングプロセスの重ね合わせで解析した結果、極めて良く再現することが出来た。これらの事から結果としてAgイオンの運動が独立に2つ得られた事になる。これはQELS法で初めて得られた事である。

2種類のイオンホッピングプロセスが具体的にイオンのどのような移動に基づくものかを、Bruceらによるサイト占有率を参考に考察した。室温付近にピークを持つプロセス(プロセスL)は、その存在濃度範囲より、BRサイトからaBRサイトへのAgイオンのホッピングと考えられる。Ag高濃度範囲ではAgイオンの数が十分多いので隣り合うサイトにAgイオンが存在する確率は大きいと考えられる。すなわちプロセスLはaBR及びBRサイトのAgイオンが複合体を作って移動するプロセスと考える事ができる。このホッピングプロセスによる光散乱の選択則を考えた時、E'モードのみが観測される事になる。

次に、高温で生じているプロセス(プロセスH)は、その存在濃度範囲より、aBRサイトからaBRサイトへAgイオンがホッピングするプロセスであると考えられる。サイト占有率より、Agイオンの隣りにNaイオンがあるかどうかで3通りの場合が考えられる。第1番目に、隣りにあるNaイオンを押しつけて最近接のaBRサイトにAgイオンが移動した後、Naイオンが元のBRサイトに戻る場合が考えられる。第2番目に、AgイオンがNaイオンを押しつけて最近接のaBRサイトに移動した後、Naイオンが元のBRサイトに戻らずにそのBRサイトの最近接BRサイトに移動してAgイオンの移動が終了する場合が考えられる。第3番目に、Agイオンの最近接のBRサイトにNaイオンがなく、ホッピング後もAgイオンの最近接BRサイトにNaイオンがない場合が考えられる。イオンホッピングによる選択則を考えると、1番目はE'モード、2番目はA₁'とE'モード、3番目はE'モードが観測される事になる。それ故L及びHプロセスで実験的に区別して観測されるのはプロセスHの第2番目の場合である。

Na/Agβ-アルミナ(X=0.7)においてQELS強度の温度依存性の偏光特性を調べた。その結果、XXとXY偏光成分で強度差が観測され、プロセスHには2番目のプロセスすなわちAgイオンの隣りにNaイオンがある配置から隣りにNaイオンがない配置へのホッピングが存在する事が実験的に確かめられた。

Na/Ag系ではAg高濃度範囲では2つのプロセスL及びHがイオンホッピングの2種類の素過程と考えられるので、それを考慮して、イオン伝導機構を考察した。Agβ-アルミナはプロセスLによりイオン伝導がなされると考えられる。Agβ-アルミナにNaイオンを導入する場合は、プロセスLの数が減少する事で電気伝導度が減少すると考えることでAg高濃度範囲における混合陽イオン効果が理解される。電気伝導度が最小になるX~0.35では、QELSからはプロセスHのみが観測される。この濃度ではmOサイトにはNaイオンはほとんどいないのでNaイオンペアはほとんど存在しない。BRサイトに単独Naイオンが存在する。この濃度におけるAgの運動は、プロセスHのうち、Agイオンが隣りに存在するNaイオンを押しつけて最近接のaBRサイトに移動した後、Naイオンが元のBRサイトに戻るホッピングのみが存在すると考えられる。

2. 紫外域反射

Mβ-アルミナ(M=Na, K, Rb, Ag及びTl)の紫外線反射スペクトルを測定した結果、10eV以下のスペクトルは伝導イオンに依存すると分かった。アルカリβ-アルミナでは見られない構造がAg及びTlβ-アルミナで4~6eVの範囲で観測された。Na/Ag系での反射スペクトルでは6.6eVに $0.2 \leq X \leq 0.4$ でのみ出現する構造が新たに観測された。このバンドは電気伝導度が最小を示す領域のみに観測された。このピークがエキシトンであると仮定すると、価電子帯が酸素の軌道から成るので伝導イオンの電子準位が伝導帯を作っている事になる。すなわち2つの伝導イオンが作る伝導帯を考えなければならない。この事は、Na及びAgイオンがあるコヒーレント長で規則的に配列していると考えられる。この結果は、

β'' -アルミナで伝導イオンがあるコヒーレント長で規則配列している事に対応して観測されているエキシトンバンドに対応している。更に、混合陽イオン効果を示すNa/K系の場合にも、約6.5eVに、 $0.2 \leq X \leq 0.9$ でのみ出現する構造が観測された。電気伝導度最小の濃度でピーク強度が最大となっている。

従って、Na/Ag系及びNa/K系で新たに観測されたピークは、伝導面に存在する2種類の伝導イオンが規則的なイオン配列をするのを反映して出現したと考えられる。この規則的イオン配列は、パーコレーション理論により示されている規則的イオン配列に対応していると考えられる。

【ま と め】

Ag β -アルミナの伝導機構はプロセスLにより説明される。Ag β -アルミナにNaイオンを導入すると、プロセスLの数が減少していく。この事が、Ag高濃度における電気伝導度の減少を引き起こしている。又、Na/Ag β -アルミナ中のAgのホッピングプロセスに、AgイオンがNaイオンを押しつけて最近接のaBRサイトに移動した後、Naイオンが元のBRサイトに戻らずにそのBRサイトの最近接BRサイトに移動して、Agイオンの移動が終了する過程がある事が実験的に確かめられた。

混合陽イオン効果を示す濃度領域では、含まれている2種類のイオンの配列が、あるコヒーレント長で規則的に配列していると考えられる。この規則性が混合陽イオン効果の一因となっていると考えられる。

以上を考慮すると、混合陽イオン効果の原因は、活性化エネルギーが低い素過程（Naイオンペア及びAg複合体）が無くなって、伝導イオンが規則的に配列出来るように成る事と考えられる。

論文審査の結果の要旨

本論文は主としてNaとAgを含む β -アルミナの超イオン伝導体におけるイオン伝導の機構について、光学的な手法を用いてイオンのホッピングに関する研究を行ったものである。

試料に関してはNa, Agその他の金属の濃度を変えて数多くの β -アルミナの試料を作成した。測定装置については試料の温度を変えるための低温デュアーや電気炉や試料ホルダー等に独自の工夫を凝らしている。

実験の内容は大別して三部分に分かれる。第一の部分では準弾性光散乱強度の温度依存性の観測から、Agイオンがホッピングする場合に約0.11eVの活性化エネルギーを持つ過程と、0.43eVの活性化エネルギーの二つの過程が存在することを見出した。そしてそれぞれの過程のイオンの運動について考察し、前者の過程はAgイオンの、後者はAgとNaの複合体の関わるものであることを結論した。また、二つの過程を組み合わせた解析を行い、種々の組成の試料について観測された準弾性光散乱の温度依存性が統一的に理解できることを示した。

次の第二の部分では光散乱強度の偏光観測を行い、ホッピングの様態による誘電率の対称性を考慮して、ホッピングの形態について上記の結論を確認した。

このような二つの過程を区別して解明したことは、光準弾性散乱の実験手法により始めて可能になったことであり、研究の成果は高く評価できる。

更に第三部では多種の金属の β -アルミナの多種類の組成比の試料について、紫外線領域の反射率を観測した。そしてNa/AgとNa/K系で、電気伝導度の極小になるいわゆる混合アルカリ効果の生ずる濃度で、励起子様の鋭い吸収線が生じることを見出した。

これを二種類の伝導イオンが規則的な配列をするために生じるものであると結論した。

以上のように本論文は超イオン伝導体に関して微視的な立場から新しく見出された研究成果を含んでおり、本人が自立して研究活動を行うのに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。したがって河原田至提出の論文は、博士（理学）の学位論文として合格と認める。